

ELECTRONIC DEVICE

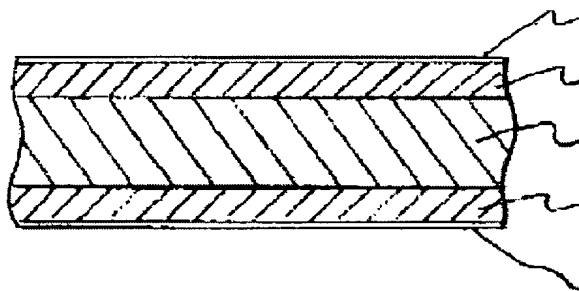
Patent number: JP2002141456
Publication date: 2002-05-17
Inventor: OKUDAIRA HIROAKI; NISHIMURA ASAO; OTA TOSHIHIKO
Applicant: HITACHI LTD
Classification:
- **International:** H01L23/50
- **European:**
Application number: JP20000334919 20001030
Priority number(s):

Abstract of JP2002141456

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electronic device having leads including excellent wettability to solder after a high-temperature and high-humidity test and high reliability by using lead-free tin alloy-plating.

SOLUTION: An alloy component single element is precipitated on a surface of a tin alloy plating film formed on an external lead of the electronic device.

図 2



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-141456

(P2002-141456A)

(43) 公開日 平成14年5月17日 (2002.5.17)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 23/50

識別記号

F I

H 0 1 L 23/50

データベース(参考)

D 5 F 0 6 7

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-334919(P2000-334919)

(22) 出願日 平成12年10月30日 (2000.10.30)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 奥平 弘明

神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株

式会社日立製作所生産技術研究所内

(72) 発明者 西村 朝雄

東京都小平市上水本町五丁目20番1号 株

式会社日立製作所半導体グループ内

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

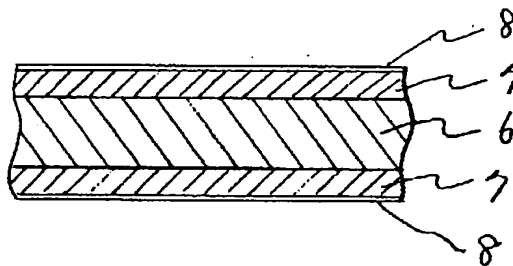
(54) 【発明の名称】 電子装置

(57) 【要約】

【課題】 鉛フリーのスズ合金めっきを用いて、高温高湿試験後にはんだ濡れ性の優れたリードを有する信頼性の高い電子装置を実現することにある。

【解決手段】 電子装置の外部リードに形成したスズ合金めっき膜の表面に合金成分単体を析出させる。

図 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】電子素子と、該電子素子と電気的に接続された外部端子と、該外部端子に形成されたスズービスマス合金めっき層とを有する電子装置において、前記スズービスマス合金めっき層上にビスマスを析出させて構成したことを特徴とする電子装置。

【請求項 2】前記ビスマスが、 1 cm^2 当たり約 $2\sim 200\text{ }\mu\text{g}$ 析出されたことを特徴とする請求項 1 記載の電子装置。

【請求項 3】前記ビスマスが、 1 cm^2 当たり約 $4\sim 100\text{ }\mu\text{g}$ 析出されたことを特徴とする請求項 1 記載の電子装置。

【請求項 4】前記スズービスマス合金めっき層が Sn-約 $(0.5\sim 6)\text{ wt\% Bi}$ であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の電子装置。

【請求項 5】前記請求項 1～4 の何れかに記載された電子装置を Sn-約 $(2\sim 3.5)\text{ wt\% Ag}-(0.3\sim 1.0)\text{ wt\% Cu}$ を主成分とした鉛フリーはんだにより接続した回路基板を備えたことを特徴とする電子機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、外部リードまたは端子の表面をめっき膜などでメタライズした電子装置に関する技術である。

【0002】

【従来の技術】IC、LSI、ダイオード、抵抗、コンデンサ、コネクタ、スイッチなどの電子装置は、配線基板などの外部回路とはんだ等を用いて接続するために、外部に露出したリードまたは端子を有している（以後、これらを単に外部端子と呼ぶ）。これらの外部端子には、主に鉛を $10\sim 40\text{ wt\%}$ 含むスズー鉛合金、いわゆる鉛はんだめっきが施されている。このため、外部端子に対するめっきには、耐熱性、耐ウイスカ性、耐食性、特にはんだ濡れ性が要求される。また、外部端子は必要に応じて所定の寸法、形状に切断、成形されるため密着性、耐クラック性、折り曲げ性等の特性が要求される。鉛はんだめっきはこれらの要求特性を全て満足し、現行製品に広く使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、鉛を含まない、いわゆる鉛フリーはんだの開発が進められ、Sn-Ag-Cu、Sn-Cu系などの鉛フリーはんだが開発されている。

【0004】さらに、鉛フリーはんだに対応する鉛フリーはんだめっきの開発も進められ、めっき膜材料としてはスズー亜鉛合金、スズー銀合金、スズー銅合金、スズービスマス合金などが検討されている。

【0005】しかし、これらの合金めっき膜はいずれも鉛はんだめっきに比べてはんだ濡れ性が劣るという欠点

がある。特に高温高湿試験後の低温ではんだ濡れ性の低下が大きい。

【0006】鉛フリーはんだめっき膜のはんだ濡れ性に関しては、例えば、特開平 11-251503 号公報には、スズービスマス合金めっきに Ag、Cu などの合金成分を加えることによりはんだ付けを容易にすることが記載されている。しかしながら、高温高湿試験、スチームエージングなどの劣化試験後のはんだ濡れ性の改善については考慮されていない。

【0007】本発明の目的は、はんだ濡れ性を改善した高信頼な半田接続を実現できる電子装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、スズ合金めっき、特にスズービスマス合金めっきについて高温高湿試験後のはんだ濡れ性の改善について種々検討したところ、スズービスマス合金めっき膜の表面にビスマスを析出させることで、従来技術の問題点である濡れ性、特に高温高湿試験後のはんだ濡れ性の低下を解決できることを明らかにした。

【0009】従って、本発明は、電子素子と、該電子素子と電気的に接続された外部端子と、該外部端子に形成されたスズービスマス合金めっき層とを有する電子装置において、前記スズービスマス合金めっき層上にビスマスを析出させて構成したものである。

【0010】また、前記ビスマスが 1 cm^2 当たり約 $2\sim 200\text{ }\mu\text{g}$ 析出されたものである。

【0011】また、前記ビスマスが 1 cm^2 当たり約 $4\sim 100\text{ }\mu\text{g}$ 析出されたものである。

【0012】また、前記スズービスマス合金めっき層が Sn-約 $(0.5\sim 6)\text{ wt\% Bi}$ であるものである。

【0013】また、前記電子装置を Sn-約 $(2\sim 3.5)\text{ wt\% Ag}-(0.3\sim 1.0)\text{ wt\% Cu}$ を主成分とした鉛フリーはんだにより接続した回路基板を備えたものである。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明にかかる電子装置およびその実装構造体の実施形態について、以下、半導体装置を例に図を用いて説明する。

【0015】図 1 は本発明に係る半導体装置の断面図を示しており、実施の形態の全体を示す概略構成図である。なお、これはあくまでも一例であり、外部リードや外部端子を有するものであれば全て適用可能であることは言うまでもない。

【0016】図示した半導体装置は、鉄-ニッケル合金である 42 アロイまたは銅合金で作られたリードフレーム（リード基材）2 上に半導体素子 1 を固定した後、半導体素子 1 の不図示の電極をワイヤボンディングなどによりリードフレーム 2 と電気的に接続し、モールド樹脂 4 により樹脂封止して製造する。

3

【0017】そして、モールド樹脂4の外側に露出したリードフレーム（リード基材）2に対して、脱脂、酸洗浄処理した後、有機酸、有機酸スズ、有機酸ビスマス等の有機酸金属および添加剤からなるめっき液を用いて、図2に示す断面図のように、リード6の表面にスズービスマス合金めっき膜7を形成し、さらにその表面にビスマス8を析出させてリード5を形成する。ビスマス8の析出量、析出方法については後述するが、スズービスマス合金めっき膜7は、リード曲げ時の耐クラック性の点からそのBi含有率は約6wt%以下が好ましく、また対ウイスカ性の点からは約0.5wt%以上が好ましい。実際には2wt%程度のばらつきはある。

【0018】その後、リード5をフレームから切断し、所定の形状に折り曲げ成形して半導体装置を完成させる。

【0019】このように完成された半導体装置は、不図示の配線基板などの外部回路に設けられた電極とそのリード（外部リード）5とを鉛フリーはんだ等を用いてはんだ接続（はんだ接合）される。この時、鉛フリーはんだの濡れ性が悪いと、十分な接続強度を確保することが出来ず、接続不良を生ずることとなる。

【0020】図3にスズービスマス合金めっき膜表面にビスマスを析出させることで濡れ性が改善されるメカニズムを示す。図示するように、溶融はんだは、スズービスマス合金めっき膜7の表層部Aと一体化するように濡れ拡がっていき濡れ性は良いが、スズービスマス合金めっき膜7の場合、組成比によってはその融点自体が高く、溶融しにくい場合があり、濡れ性に影響を与える。特に、鉛フリーはんだと接続する場合、鉛フリーはんだ（Sn-Ag-Cu系はんだ）によっては濡れ性が良くないため、スズービスマス合金めっき膜7の果たす役割は大きい。

【0021】そこで、図示するように、ビスマス8を析出させれば、スズービスマス合金めっき膜7の表層部Aが溶け込むとき、ビスマス8とスズービスマスめっき膜7の表層部Aとが一体化し、見掛けのビスマス含有率の高いスズービスマスめっき膜として挙動する。すなわち、実質上スズービスマス合金めっき膜7の融点を低下させたに等しい効果が得られる。図4に示すように、スズービスマス合金はビスマス含有率0~21wt%において急激に融点が低下する。従って、使用するスズービスマス合金めっき膜7のビスマス含有率が0.5~6wt%であれば、見かけのビスマス含有率が21wt%になるまでは、ビスマス8が析出するほど効果的に融点は低下する。

【0022】前述の如く、スズービスマス合金めっき膜7のビスマス含有率は、リード曲げ時の耐クラック性を考慮して6wt%以下に制限されており、そのため融点も高かったが、このようにスズービスマスめっき膜7上にビスマス8を析出した構成にすれば、耐クラック性に

4

適したスズービスマス合金めっき膜7の組成には影響を与えることなく、融点を下げて濡れ性を改善することが出来るのである。融点が下がると、その部分はさらに溶融状態が加速され、周りにあるスズービスマス合金めっき膜7を巻き込み、波及的に溶融状態となるので、溶融はんだは容易に濡れ拡がり、その濡れ性は向上したことになる。

【0023】一方、スズービスマス合金めっき膜7表面に形成される酸化膜が、濡れ性を阻害させる要因の一つとして考えられる。スズービスマス合金めっき膜7上にビスマス8を粒状もしくは網状に析出させると、ビスマス8直下のスズービスマス合金めっき膜7表面は大気に曝されないため、酸化膜は形成されず、上記の溶融メカニズムに従い、そのビスマス粒子を起点としてスズービスマス合金めっき膜7の溶融が開始される。溶融が開始されると溶けたスズービスマス合金めっき膜7が酸化膜を取り込むようにして溶融が進行し、はんだは濡れ拡がって行く。従って、図5や図6に示すようにビスマスはスズービスマスめっき膜表面の一部が見えるように粒状もしくは網状に構成することが好ましい。ビスマスを膜状に形成すると、融点が高いビスマスがスズービスマスめっき膜の全面を被うことになり、粒状もしくは網状に形成したときよりはスズービスマス合金めっき膜7を溶融させにくい状態となる。なお、ビスマスは、図5に示すように粒状に析出し始め、時間の経過とともにスズービスマスの粒界からも析出して図6に示すような網状となる。この時、粒状のビスマスは成長して隣のビスマスと結合した形となる。さらに時間が経つと膜状になるものである。

【0024】ところで、ビスマスの析出量については、 1 cm^2 当たり $2\text{ }\mu\text{g}$ 以上からはんだ濡れ性の改善効果はあるが、さらに好ましくは $5\text{ }\mu\text{g}$ 以上が良い。一方、 1 cm^2 当たり $100\text{ }\mu\text{g}$ を超えると、外観不良にはならないものの、めっき色調は黒味が増えて灰白色から灰色に変化するので、 $100\text{ }\mu\text{g}$ 以下にすることが好ましい。また、 $200\text{ }\mu\text{g}$ を超えると析出したビスマスにより色調が黒灰色となり外観不良となるので、これを超えてはいけない。

【0025】スズービスマス合金めっき膜7の表面にビスマスを析出させるには、スズとビスマスの電気化学的ポテンシャルの差、いわゆるイオン化傾向の差によるスズとビスマスの置換反応を利用すればよい。

【0026】例えば、めっき後に通電を止めた状態でめっき液中に保持して置換反応させる方法や、めっき槽の後ろにビスマスを含有する溶液槽を設け、そこで置換反応をさせる方法や、被めっき物をめっき液から引き上げ、次の水洗槽に入れるまでの間に置換反応をさせる方法などを利用すればよい。

【0027】次に、本発明に係るスズ合金めっきの実施例について具体的に説明する。本実施例に於いては、ス

ズービスマス合金めっき7のビスマス含有率が約0.5～6wt%に対して有効となるビスマスの析出について検討した。ズービスマス合金めっき7には、Sn-2wt%Biを用いた。

【0028】<実施例1>42アロイを基材とするリード数100本のQFPタイプのリードフレームを用いて、通常の方法で脱脂、酸洗処理した後、有機酸ズ（スズ濃度80g/l）、有機酸ビスマス（ビスマス濃度2、4、6g/l）、有機酸および添加剤からなるめっき液を用いてズービスマス合金めっきを行った。電流密度15A/dm²、液温50℃、膜厚10μmである。

【0029】次に、めっき終了後に電流を切った状態で表1に示す時間に応じてめっき液中に放置し、ズービスマス合金めっき膜表面にビスマスを置換析出させた。

【0030】次に、リードフレームから個々のパッケージを切り離し、温度65℃、湿度95%で168時間の高温高湿試験をした後、はんだ濡れ性をディップ法により評価した。評価条件は、はんだがズー鉛共晶、温度215℃、フラックスがRタイプである。

【0031】その結果は表1に示す通りである。ビスマスの置換析出量が0および1μg/cm²のとき（試料

表1

No.	液のビスマス濃度 (g/l)	放置時間(分)	ビスマス析出量 (μg/cm ²)	はんだ濡れ性	めっき色調
1	—	0	0	×	○ (灰白色)
2	2	2	3	△	○ (灰白色)
3	2	3	5	○	○ (灰白色)
4	2	4	10	○	○ (灰白色)
5	2	8	42	○	○ (灰白色)
6	4	0.2	1	×	○ (灰白色)
7	4	0.4	2	△	○ (灰白色)
8	4	1	4	△	○ (灰白色)
9	4	3	15	○	○ (灰白色)
10	4	5	38	○	○ (灰白色)
11	4	8	102	○	○ (灰白色)
12	6	1	10	○	○ (灰白色)
13	6	3	36	○	○ (灰白色)
14	6	6	97	○	○ (灰白色)
15	6	9	200	○	△ (灰色)
16	6	10	250	○	× (灰黒色)

【0036】<実施例2>実施例1と同様に、42アロイを基材とするリードフレームにズービスマス合金めっきを行った。その後、ビスマス濃度1g/lの有機酸ビスマス溶液に表2に示す時間だけ浸漬し、ズービスマス合金めっき膜表面にビスマスを置換析出させた。

【0037】次に、リードフレームから個々のパッケージを切り離し、温度65℃、湿度95%で168時間の高温高湿試験をした後、はんだ濡れ性をディップ法により評価した。評価条件は、はんだがズー鉛共晶、温度215℃、フラックスがRタイプである。

【0038】その結果は表2に示す通りである。ビスマ

No. 1、6)は、はんだ濡れ面積は所定の目標値を満足せず(×で表示)、2～4μg/cm²以上のとき(試料No. 2、7、8)は、はんだ濡れ面積は充分ではないものの所定の目標値をほぼ満足し(△で表示)、5μg/cm²以上のとき(試料No. 3～5、9～16)は、はんだ濡れ性はいずれも目標値以上(○で表示)であった。

【0032】しかし、250μg/cm²のときは色調は黒灰色になり、外観不良(×で表示)となった。また、外観不良ではないが、200μg/cm²のときは色調は灰色になる(△で表示)。

【0033】従って、ズービスマスめっき膜上に析出させるビスマスは2～200μg/cm²が好ましく、さらに好ましくは5～100μg/cm²である。

【0034】なお、本例では、めっき液のビスマス濃度2、4、6g/lの場合について記したが、所定の組成のめっき膜およびビスマス置換析出が得られればよく、特に制限されるものではない。また、リードフレームの基材が銅合金の場合も全く同様の効果が得られ、基材の材質が制限されるものではない。

【0035】

【表1】

40 スの置換析出量が0および1.3μg/cm²のとき(試料No. 1、2)は、はんだ濡れ面積は所定の目標値を満足せず(×で表示)、2μg/cm²のとき(試料No. 3)は、はんだ濡れ面積は充分ではないものの所定の目標値をほぼ満足し(△で表示)、5μg/cm²以上のとき(試料No. 4～9)は、はんだ濡れ性はいずれも目標値以上(○で表示)であった。

【0039】しかし、240μg/cm²のときは色調は黒灰色になり、外観不良(×で表示)となった。また、外観不良ではないが、200μg/cm²のときは色調は灰色になる(△で表示)。

【0040】従って、スズービスマスめっき膜上に析出させるビスマスは $2 \sim 200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $5 \sim 100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ である。

【0041】なお、本例では、めっき液のビスマス濃度 1 g/l の場合について記したが、所定の組成のめっき膜およびビスマス置換析出が得られればよく、特に制限されるものではない。また、ビスマス置換時間を調節するために、スズ合金めっき液用の添加剤、ノニルフェニ

表2

No.	放置時間(分)	ビスマス析出量(μg/cm ²)	はんだ濡れ性	めっき色調	
1	0	0	×	○ (灰白色)	
2	0. 1	1. 3	×	○ (灰白色)	
3	0. 2	2	△	○ (灰白色)	
4	0. 5	5	○	○ (灰白色)	
5	0. 8	12	○	○ (灰白色)	
6	1	41	○	○ (灰白色)	
7	3	100	○	○ (灰白色)	
8	6	200	○	△ (灰色)	
9	7	240	○	×	(灰黒色)

【0043】〈実施例3〉実施例1と同様に、42アロイを基材とするリードフレームにスズービスマス合金めっきを行った後、電流を切った状態でめっき液中に放置し、ビスマスを置換析出させた。次に、実施例1と同様にリードフレームから個々のパッケージを切り離し、温度 65°C 、湿度 95% で 168 時間の高温高湿試験をした後、はんだ濡れ性をディップ法により評価した。評価条件は、はんだがスズー銀—銅系のいわゆる鉛フリーはんだで温度 235°C 、フラックスがRタイプである。

【0044】その結果は表3に示す通りである。ビスマスの置換析出量が $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ のとき(試料No. 1)は、はんだ濡れ面積が所定の目標値を満足せず(×で表示)、 $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ のとき(試料No. 2)は、

表3

No.	放置時間 (分)	ビスマス析出量 (μg/cm ²)	はんだ濡れ性	めっき色調
1	0.2	1	×	○ (灰白色)
2	0.4	2	△	○ (灰白色)
3	1	5	○	○ (灰白色)
4	2	10	○	○ (灰白色)
5	5	40	○	○ (灰白色)
6	8	100	○	○ (灰白色)
7	12	200	○	△ (灰色)
8	14	250	○	× (黒灰色)

【0048】実施例1～3では42アロイリードの例について示したが、銅めっきをした42アロイリード、銅合金リードについても同様の結果となる。また、上記実施例では半導体装置を例について示したが、トランジスタ、ダイオード、抵抗、コンデンサ、スイッチ、コネク

ルエテル等の界面活性剤などビスマスの置換速度をコントロールする成分を有機酸ビスマス液に加えても良く、液温を $0 \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲で変えても良い。また、リードフレームの基材が銅合金の場合も全く同様の効果が得られ、基材の材質が制限されるものではない。

【0042】

【表2】

はんだ濡れ面積は充分ではないものの所定の目標値をほぼ満足し(△で表示)、 $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上のとき(試料No. 3～8)は、はんだ濡れ性はいずれも目標値以上(○で表示)であった。

【0045】しかし、 $250 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ のときは色調は黒灰色になり、外観不良(×で表示)となった。また、外観不良ではないが、 $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ のときは色調は灰色になる。

【0046】従って、スズービスマスめっき膜上に析出させるビスマスは $2 \sim 200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $5 \sim 100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ である。

【0047】

【表3】

タ等の電子部品についても同様の結果となる。

【0049】以上詳述したように、電子装置の外部リードへのスズービスマス合金めっき膜の形成において、その表面にビスマスを析出させることにより、高温高湿試験後もはんだ濡れ性に優れた電子装置を製造することが

可能となった。また、外部リードへ形成したスズービスマス合金めっき膜のビスマス含有率を小さく設定することが可能となり、耐クラック性が向上し、信頼性の高い電子装置を製造することが可能となった。特にビスマスを粒状もしくは網状に析出することが効果的であり、スズービスマス合金めっき層がSn—約(0.5~6)wt%Biの場合に効果的である。

【0050】なお、析出したビスマスには、工程中に酸素または水分により生成した酸化物、水酸化物および共析した微量のスズ等を含むことは言うまでもない。また、析出させたビスマスは必ずしも膜状である必要はなく、粒状、網目状などであってもよい。

【0051】また、いずれの場合も、スズービスマス合金めっき膜に含まれる成分であるので、製造プロセスの簡略化、製造効率の向上を図ることが出来ることは言うまでもない。

【0052】

【発明の効果】本発明によれば、はんだ濡れ性を改善した高信頼な半田接続が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電子装置の一実施例の形態を示す断面図。

【図2】本発明に係るリードの一実施例の形態を示す断面図。

【図3】本発明に係るリードの濡れ性を示す断面図。

【図4】スズービスマス合金の融点を示す図。

【図5】ビスマスの析出を示す図。

【図6】ビスマスの析出を示す図。

10 【符号の説明】

1…半導体素子

2…リードフレーム

3…ボンディングワイヤ

4…モールド樹脂

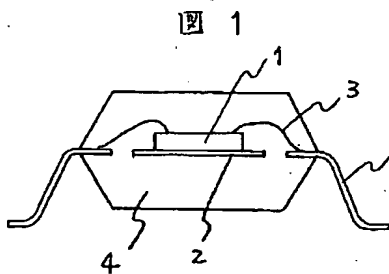
5…モールド樹脂の外側に露出したリード（外部リード）

6…リード基材

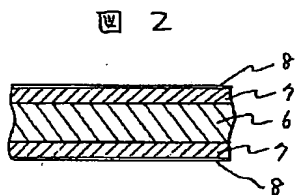
7…スズービスマスめっき膜

8…ビスマス

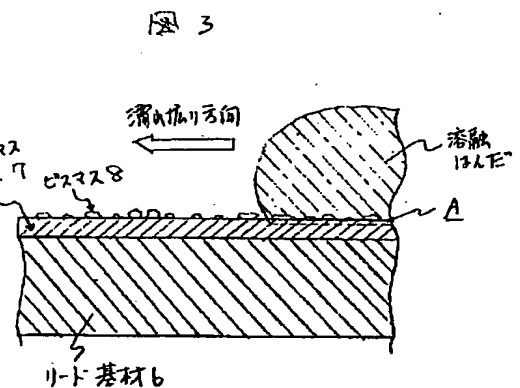
【図1】



【図2】

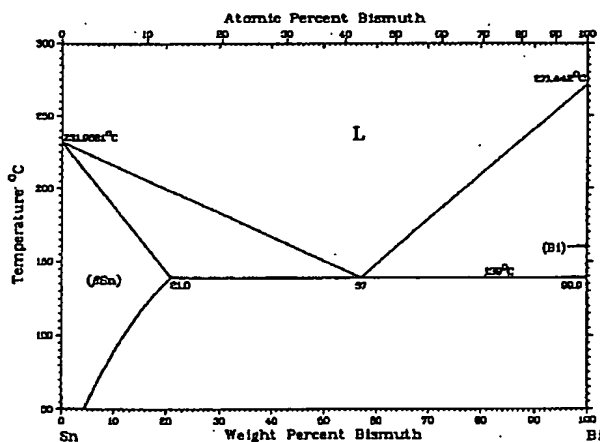


【図3】

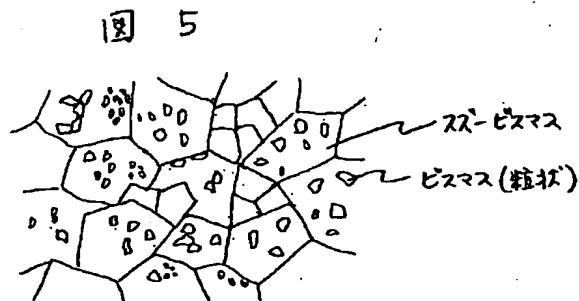


【図4】

図4



【図5】



【図6】

図 6



フロントページの続き

(72) 発明者 太田 敏彦
神奈川県秦野市堀山下1番地 株式会社日
立製作所エンタープライズサーバ事業部内

Fターム(参考) 5F067 AA00 DC12 DC16